

Best Available Copy



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

(52) Klasse: 30 f, 24/10
(51) Int.Cl.: A 61 k 7/08

(19) OE PATENTSCHRIFT

(11) Nr. 302534

(73) Patentinhaber: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY IN NEW YORK

(54) Gegenstand: Einphasiges, flüssiges Haarwaschmittel

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(62) Ausscheidung aus:

(22)(21) Angemeldet am: 22.Juli 1970, 6663/70

(23) Ausstellungsriorität:

(33)(32)(31) Unionspriorität: Vereinigte Staaten von Amerika (US), 28.Juli 1969, 845521,
beansprucht

(42) Beginn der Patentdauer: 15.Feber 1972

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgegeben am: 25.Oktober 1972

(72) Erfinder:

(60) Abhängigkeit:

(56) Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

CH-PS	326 772	GB-PS	1 057 418
CH-PS	335 389	GB-PS	1 078 075
DT-AS	1 076 331	GB-PS	1 159 226
DT-AS	1 134 477	US-PS	2 979 465
FR-PS	1 568 467		

Die Erfindung bezieht sich auf ein einphasiges, flüssiges Haarwaschmittel zur Verbesserung der Kämm-eigenschaften und des Glanzes von Haar mit einem pH-Wert von 5 bis 9,6, einem Gehalt an einem wässrigen Tensidgemisch, das zur Reinigung von Haar und Kopfhaut während des Haarwaschens geeignet ist und entweder ein anionisches Sulfat- oder Sulfonattensid mit einem aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, ge-5 gebenenfalls neben weiteren anionischen und/oder nicht ionischen Tensiden, oder eine Mischung aus einem wasserlöslichen höheren Alkylaminoxydtensid, einem wasserlöslichen, amphoteren Tensid und einem wasser-löslichen, kationischen, quaternären Ammoniumtensid, zusammen mit Fettstoffen, Farbstoffen und weiteren Zusätzen enthält.

Es gibt zwei verschiedene Typen von Haarwaschmitteln, die sich durch ihre Fähigkeit zum Konditionieren bzw. Pflegen von Haaren unterscheiden. Die eine dieser Typen dient lediglich zum Reinigen des Haares und der darunter liegenden Haut und enthält keine konditionierend wirkenden Zusätze. Bei diesen Haarwaschmitteln handelt es sich üblicherweise um rein anionische Waschmittel. Die zweite Type hat gleichzeitig eine reinigende Wirkung und ferner noch eine konditionierende Wirkung. Diese Waschmittel enthalten gewöhnlich amphotere Stoffe und gegebenenfalls auch noch kationische Detergentien. Die Erfindung betrifft beide Typen von Haarwaschmitteln.

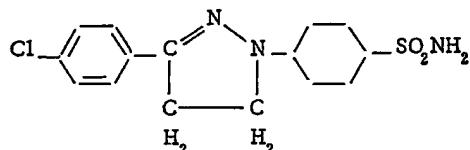
13 von Haarwaschmitteln.
Es ist bekannt, Mineralöl in Haarwaschmitteln zu verwenden; beispielsweise hat man bis zu 3 Gew.-% Mineralöl in einem Haarwaschmittel eingesetzt, welches Sulfonate von fetten Ölen als Tensid aufweist. Diese Waschmittel sind jedoch nicht geeignet, da sie sich schlecht aus dem Haar auswaschen lassen. Ferner ist es bekannt, zweiphasige Haarwaschmittel mit mindestens 5 Gew.-% flüssigem, öligem Material in einer wässrigen 20 Waschmittelmischung herzustellen, wobei die Ölphase als deutlich getrennte klare Schicht auf der wässrigeren Phase liegt und ein wesentlicher Bestandteil des Haarwaschmittels ein Emulsionsbrecher in ausreichender Menge ist, um eine schnelle und scharfe Trennung der beiden Phasen zu ermöglichen, nachdem das Produkt durch Schütteln emulgiert worden ist (USA-Patentschrift Nr. 3, 533, 955). Derartige Produkte sind jedoch wenig beliebt und haben sich nicht durchgesetzt. Weitere bekannte zweiphasige Haarwaschmittel enthalten in Suspension Trübungsmittel, wie Behensäure, hydriertes Rizinusöl und Kaliumalkylglycerinäthersulfonat (Schweizer Patentschrift Nr. 335 389 und USA-Patentschrift Nr. 2, 979, 465), wobei auch noch 1 Gew.-% Lanolin vorhanden sein kann. Andere zum Stand der Technik gehörende Haarwaschmittel enthalten neben dem Waschmittel eine flüssige Fettsäure oder deren Salz (franz. Patentschrift Nr. 1. 568. 467).

Ferner sind Haarwaschmittel mit einem Gehalt an Aminoxyden, amphoteren und kationischen Tensiden zur Pflege des Haares bekannt (brit. Patentschrift Nr. 1, 159, 226), jedoch zeigen diese Produkte den Nachteil, daß die Haarleigenschaften nicht gut sind und daß man beim Kämmen des nassen Haares nach dem Waschen einen unerwünschten Schaum erhält, der sich insbesondere am Kamm bildet. Weiters sind auch Haarwaschmittel mit einem Gehalt an zwei amphoteren Tensiden und bis zu 0,5 Gew.-% einer flüssigen Lanolinfraktion (brit. Patentschrift Nr. 1, 057, 418) vorgeschlagen worden. Auch bei Verwendung dieser Mittel, die kein Aminoxyd-Tensid und kein kationisches Tensid enthalten, ergeben sich ebenso wie bei den bekannten Haarwaschmitteln, die ein anionisches Tensid und daneben ein amphoteres oder ein Aminoxyd-Tensid und ein Polymeres enthalten (brit. Patentschrift Nr. 1, 078, 075), keine voll befriedigenden Haareigenschaften. Das gleiche gilt auch für Haarwaschmittel, die einen Fettstoff, wie einen Fettalkohol, ein kationisches Tensid und ferner ein amphoteres und/oder nicht ionisches Tensid enthalten (deutsche Auslegeschrift 1 076 331).

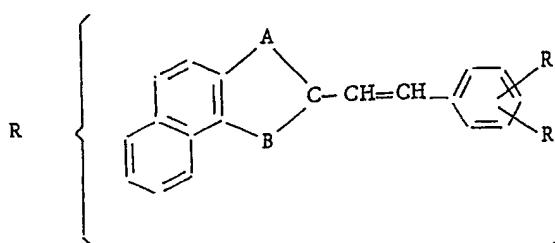
40 Schließlich ist vorgeschlagen worden, wässrigen Haarwaschmitteln mit einem Gehalt an anionischen Tensiden zur Erhöhung des Glanzes des Haares fluoreszierende Farbstoffe des Cumarintyps zuzusetzen (Schweizer Patentschrift Nr. 326 772). Dieser Vorschlag hat sich in der Praxis nicht bewährt, da die zusätzliche Brillanz und der Glanz, der durch Anwesenheit des Farbstoffes im Haarwaschmittel erreicht werden sollte, nicht ohne Mineralöl oder ein ähnliches Öl bemerkt werden konnte, es sei denn, daß es sich um sehr hell gefärbtes Haar handelte.
45

Es wurde nun festgestellt, daß man verbesserte Kämmeigenschaften und einen bemerkenswerten und äußerst erwünschten Glanz oder Schein neben weiteren vorteilhaften Eigenschaften einem Haar beliebiger Farbe durch ein Haarwaschmittel der eingangs erwähnten Art erteilen kann, wenn das Haarwaschmittel als Fettstoff 0,5 bis unter 5,0 Gew.-% eines nicht flüchtigen mineralischen, pflanzlichen, tierischen und/oder synthetischen Öls und ferner 0,01 bis 1,0 Gew.-% eines auf das Haar aufziehenden fluoreszierenden Farbstoffes auf Basis eines Pyrazolin- und/oder Oxazolderivats enthält. Der verwendete Farbstoff ist praktisch farblos und weist in ultraviolettem Licht keine Strahlung im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums auf, so daß die Unterlage, auf der sich der Farbstoff befindet, weißer oder heller erscheint, wobei jedoch keine im wesentlichen verschiedene Färbung erzeugt wird.

55 Beispiele geeigneter Farbstoffe dieser Art sind Pyrazolinderivate der folgenden Formel



und Oxazolderivate der folgenden Formel



wobei A und B verschieden sind und Sauerstoff und Stickstoff bedeuten, während der Rest R als Substituent an beliebiger Stelle in einem der beiden Benzolringe des Naphtholinrestes Wasserstoff, ein Alkyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Fluor bedeutet. Bei einem bevorzugten Oxazolfarbstoff ist jeder R-Rest ein Wasserstoffatom; diese Verbindung wird im folgenden als Farbstoff A bezeichnet.

Diese Farbstoffe sind in geringen Konzentrationen von weniger als 1 Gew.-% und sogar bei 0,01 Gew.-% wirksam, und es wird kein weiterer Vorteil erreicht, wenn man mehr als 0,1 bis 0,2 Gew.-% Farbstoff im Haarwaschmittel vorsieht.

- 10 Das bei den erfindungsgemäßen Mischungen verwendete Öl kann ein beliebiges Öl sein, das sich in hinreichender Menge in dem Waschmittel auflöst. Mineralöl wird bevorzugt, wobei leichte bis schwere Kohlenwasserstofföle, jedoch vorzugsweise leichte Mineralöle, wie wasserklare, vollständig gesättigte Mineralöle mit einer Saybolt-Viskosität von etwa 50 bis 80, und vorzugsweise 55 bis 65 cP, bei 38°C, einer bei 25°C gemessenen spezifischen Dichte von 0,831 bis 0,871 g/cm³, einem Flammpunkt von mindestens 138°C und einem Brennpunkt von mindestens 152°C, gemessen nach der Bechermethode von Cleveland, verwendet werden können. Das bevorzugte Mineralöl kann teilweise oder vollständig durch Olivenöl oder ein anderes vergleichbares, nicht trocknendes oder halb trocknendes, pflanzliches oder tierisches Öl mit einer Jodzahl unter 105, wie Lein- saatöl, Rizinusöl, Baumwollsaatöl, Safloröl, Mandelöl, Erdnußöl, Kokosnussöl, Sojabohnenöl, Sesamöl, Avocadoöl und in Mineralöl lösliche Lanolinderivate, wie Lanolinester, Lanolinalkohole und deren Äthylenoxydaddukte, 20 ersetzt werden. Synthetische Öle, wie Ester von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Isopropylmyristat, -palmitat und -stearat, sind ebenfalls geeignet.

Die eigentlichen waschaktiven Substanzen, mit denen das Öl und die fluoreszierenden Farbstoffe oder optischen Aufheller in Kombination verwendet werden, können gewöhnliche Haarwaschmittel mit reinigender Wirkung, aber auch Haarwaschmittel mit haarpflegender Wirkung sein.

- 25 Haarwaschmittel mit nur reinigender Wirkung basieren auf Fettalkoholsulfaten, wie Triäthanolammoniumlaurylsulfat. Ferner können andere anionische Tenside auf Basis organischer Schwefelsäureverbindungen verwendet werden, wie Sulfat- und/oder Sulfonat-Tenside, wie Alkylsulfate, Alkyläthersulfate mit 8 bis 22, und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Cetyl硫酸 or Laurylpolyäthenoxysulfat mit 1 bis 5 Äthoxydgruppen, sowie ferner aliphatische acylhaltige Verbindungen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Acylrest, u. zw. 30 insbesondere aliphatische Carbonsäureester mit mindestens 10, und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie wasserlösliche Salze von Schwefelsäureestern mehrwertiger Alkohole, die unvollständig mit höheren Fettsäuren verestert sind, wie beispielsweise Kokosnussöl-Monoglyzeridmonosulfat, Talg-Diglyzeridmonosulfat, ferner hydroxysulfonierte höhere Fettsäureester, wie beispielsweise der höhere Fettsäureester von 2,3-Dihydroxypropansulfonsäure und von Isäthionsäure, höhere Fettsäureamide niedrigmolekularer Aminosäuren, wie 35 z. B. Oleinsäureamide von Aminoalkylsulfonsäuren und Laurinsäureamide des Taurins u. dgl., sowie Alkyl- und Alkylarylsulfonate, obgleich diese wegen ihrer stark austrocknenden Wirkung nicht immer bevorzugt werden. Als Alkylarylsulfonate können auch Olefinsulfonate und Paraffinsulfonate verwendet werden. Als Alkylarylsulfonate können einkernige oder mehrkernige Verbindungen verwendet werden mit Benzol-, Toluol-, Xylo-, Phenol-, Kresol- oder Naphthalinkernen. Der Alkylrest am aromatischen Kern kann verschiedenster Art sein, vorausgesetzt, daß die Waschkraft erhalten bleibt. Auch die Anzahl der Sulfonsäurereste am Kern kann schwanken, jedoch sollen so viele derartige Reste vorhanden sein, daß ein möglichst gutes Gleichgewicht zwischen den hydrophilen und den hydrophoben Bestandteilen des Moleküls herrscht. Besonders geeignete Verbindungen haben einen verzweigten oder geradkettigen Alkylrest, wie Decyl, Dodecyl, Ceryl, Pentadecyl, Hexadecyl oder langkettige Mischreste, die sich von langketten Fettprodukten, gekrackten Paraffinen, Wachsen oder Olefinen, Polymeren 40 von niederen Monoolefinen u. dgl., ableiten. Bevorzugt werden einkernige Alkylarylsulfonate, bei denen der Alkylrest 8 bis 22, und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome, besitzt. Es können auch andere anionische Tenside verwendet werden, u. zw. meist zusammen mit einem Sulfat oder Sulfonat einschließlich wasserlöslicher Salze von Fettsäuren und substituierten Fettsäuren, wie Kokosnussseife, Talgseife, Salzen von Fettsäureamiden niedriger aliphatischer Aminosäuren, wie Glycin, Sarcosin u. dgl.

- 45 50 Die verschiedenen anionischen Tenside werden in Form ihrer wasserlöslichen Salze verwendet, beispielsweise als ein Amin-, Alkali- oder Erdalkalisalz. Natrium- und Kaliumsalze sind geeignet, wobei Ammoniumsalze, Lithiumsalze, Amine einschließlich Alkyloamine wegen der besseren Löslichkeit in wässriger Lösung bevorzugt werden. Insbesondere werden Ammonium-, Monoäthanolamin-, Diäthanolamin- oder Triäthanol-

aminsalze und deren Mischungen wegen ihrer besseren Einsatzfähigkeit bevorzugt, u. zw. insbesondere im Zusammenhang mit höheren Alkylsulfaten und höheren Fettsäuremonoglyzeridsulfaten.

Der Anteil des anionischen Sulfat- oder Sulfonat-Tensids im flüssigen Haarwaschmittel liegt bei mindestens 5 und gewöhnlich zwischen 10 und 35, und vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%.

- 5 Haarwaschmittel mit einem Gehalt von anionischen Sulfat- oder Sulfonat-Tensiden wirken so entfettend, daß das Haar schlecht nach der Wäsche zu behandeln ist, sofern nicht andere Bestandteile zugesetzt werden; diese modifizierenden Bestandteile sind nicht ionische Tenside, wie höhere Fettalkohole einschließlich Ätheralkohole und Fettsäureamide, insbesondere Fettsäurealkylolamide. Diese Bestandteile verbessern die Menge und die Qualität des beim Waschen erzeugten Schaums. Die Fettalkohole und der Fettacylrest in den Amiden kann 10 8 bis 20 Kohlenstoffatome je Molekül besitzen. Vorzugsweise enthalten die Alkohole 12 bis 16 Kohlenstoffatome je Molekül, während die zur Herstellung der Amide verwendeten Fettsäuren vorzugsweise vom Kokosnussöl stammen, bei dem die Fettsäuren meist 12 bis 14 Kohlenstoffatome je Molekül besitzen. Bei dem verwendeten Alkylolamid enthält jeder Alkylolrest gewöhnlich bis zu 3 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise werden Monoäthanolamide der Laurinsäure bzw. Myristinsäure verwendet; es sind aber auch Diäthanolamide und Isopropanolamide 15 von Fettsäuren mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen im Acylrest zufriedenstellend, wie beispielsweise Caprin-, Laurin-, Myristin- und Kokosnussmonoäthanolamide, -diäthanolamide und -isopropanolamide und deren Mischungen. Es können auch Alkylolamide verwendet werden, die durch weitere Alkyloreste substituiert sind, wie beispielsweise die obigen Amide, die mit 1 oder 2 Mol Äthylenoxyd kondensiert sind.

Die nicht ionischen Tenside können im Haarwaschmittel in Mengen bis zu etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis zu etwa 4 Gew.-%, bei den Alkoholverbindungen und bis zu etwa 8 Gew.-% bei den Fettsäurealkylolamiden, eingesetzt werden.

In einigen Fällen ist es zweckmäßig, das Haarwaschmittel einzudicken, was durch Zusatz von Celluloseäther, wie Hydroxypropylmethylcellulose und einem Elektrolyten, wie Natriumchlorid, möglich ist. Der Anteil an Celluloseäther kann von 0 bis 2 Gew.-% und der zugegebene Elektrolytgehalt ebenfalls von 0 bis 2 Gew.-% 25 schwanken.

Vorzugsweise wird der p_H -Wert der Haarwaschmittel auf Basis anionischer Sulfate und Sulfonate im Bereich von 5 bis 9, und vorzugsweise zwischen 6,5 und 8,5, eingestellt, beispielsweise durch Zusatz von sauren Verbindungen, wie Zitronensäure, oder basischen Verbindungen, wie Triäthanolamin. Zitronensäure dient auch als Sequestermittel und Puffersubstanz und wird auch oft zugegeben, selbst wenn keine p_H -Veränderung erwünscht 30 ist. Im allgemeinen reichen kleinere Anteile bis zu etwa 2 Gew.-% aus, um den gewünschten p_H -Wert zu erhalten.

In vielen Fällen ist es erwünscht, das Haarwaschmittel zu färben und dem Produkt einen gelben, grünen, bernsteinfarbenen oder blauen Farbton zu geben. Hierzu können übliche Farbstoffe verwendet werden, wie beispielsweise ein D & C-Gelb Nr. 1, in 1 gew.-%iger Lösung in einer Menge von etwa 0,05 Gew.-%. Eine sehr ansprechende grüne Farbe wird mit etwa 0,2 Gew.-% FD & C-Gelb Nr. 5 und 0,1 Gew.-% FD & C-Blau Nr. 1 jeweils in 1 gew.-%iger Lösung erhalten. Eine Bernsteinfarbe wird erhalten, wenn man etwa 0,075 Gew.-% D & C-Orange Nr. 4 und 0,025 Gew.-% Rot Nr. 2 jeweils in 1 gew.-%iger Lösung verwendet. Eine ansprechende blaue Farbe erhält man mit 0,25 Gew.-% FD & C-Blau Nr. 1 und 0,050 Gew.-% D & C-Rot Nr. 19 jeweils in 1 gew.-%iger Lösung.

40 Wenn Farbstoffe den Haarwaschmitteln zugesetzt werden, so soll vorzugsweise ein Schutzstoff für die Farbe zugegeben werden, nämlich eine Verbindung, die ultraviolettes Licht absorbiert, wie beispielsweise eine Mischung aus 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon oder andere tetrasubstituierte Benzophenone, die als Schutzstoff Y bezeichnet werden bzw. 2,4-Dihydroxybenzophenon, das als Schutzstoff Y bezeichnet wird. Diese Stoffe sind bereits in kleinsten Mengen wirksam und ein Zusatz von etwa 0,025 Gew.-% verhindert während der Lagerung unter Licht eine Farbänderung. Trotzdem können auch größere Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-% verwendet werden. Der Schutzstoff X wird für die oben erwähnten Farben verwendet, ausgenommen jedoch bei blauen Farben, für die der Schutzstoff Y bevorzugt wird.

Ferner können Verbindungen zugesetzt werden, welche ein Bakterienwachstum in dem Haarwaschmittel verhindern, wie beispielsweise Formaldehyd in Mengen von etwa 0,1 Gew.-%.

50 Im allgemeinen werden dem Haarwaschmittel noch Parfüm oder andere Riechstoffe, gewöhnlich in Mengen von 0 bis 2%, zugesetzt.

Das flüssige Medium, in dem die erwähnten Zusätze gelöst enthalten sind, besteht im wesentlichen aus Wasser, welches teilweise durch niedere aliphatische, einwertige Alkohole, wie beispielsweise durch Äthyl-, Propyl- und Isopropylalkohol, ersetzt werden kann. In einigen Fällen können auch niedere aliphatische, mehrwertige Alkohole, wie Propylenglykol und Glycerin, verwendet werden. Alkohol kann in Mengen von 0 bis 10% eingesetzt werden, wobei aber der Alkoholzusatz nicht zu einer Entmischung der homogenen, ölhaltigen, wässrigen Lösung führen darf. Zur Herstellung der Lösungen wird vorzugsweise entsalztes Wasser oder destilliertes Wasser verwendet, um eine Verfärbung oder andere nachteilige Eigenschaften auf Grund der Wasserhärte zu vermeiden.

60 Die folgenden Mischungen sind bevorzugte Haarwaschmittel auf Basis von höheren Fettalkoholsulfaten als

Tensid. Bei den darin erwähnten, sehr hellen Mineralölen handelt es sich um die oben erwähnten Mineralöle mit einer Saybolt-Viskosität von 50 bis 80 bei 38°C und den andern angeführten Kennzahlen.

Beispiel 1:

	Gew.-%
Triäthanolammoniumlaurylsulfat	21,0
natürlicher Fettalkohol (C_{12} - C_{16})	0,9
Kokosnussmonoäthanolamid	5,0
Mineralöl, extra hell	2,0
Farbstoff A	0,1
D&C-Gelb Nr. 1 in 1 gew.-%iger Lösung	0,05
Schutzstoff X	0,025
Hydroxypropylmethylcellulose	0,95
Zitronensäure wasserfrei	0,25
Triäthanolamin	0,7
Natriumchlorid	0,8
Formaldehyd USP	0,1
Parfüm	0,5
Äthylalkohol (SD 40)	7,0
destilliertes Wasser	auf 100

Der p_H -Wert dieser Mischung liegt bei etwa 7,0, während die Viskosität, gemessen an einem Raymond-5 Durchflußinstrument, bei 25°C 45 ± 5 sec betrug.

Beispiel 2:

	Gew.-%
Triäthanolammoniumlaurylsulfat	19,0
Laurin-Myristinsäurediäthanolamid	5,0
Mineralöl, extra hell	1,0
Farbstoff A	0,1
D&C-Gelb Nr. 1 in 1 gew.-%iger Lösung	0,05
Schutzstoff X	0,025
Hydroxypropylmethylcellulose	0,6
Natriumchlorid	0,8
Zitronensäure wasserfrei	0,25
Triäthanolamin	1,45
Formaldehyd	0,1
Glycerin	1,0
Propylenglykol	3,0
destilliertes Wasser	auf 100

Diese Mischung hatte einen p_H -Wert von etwa 7,5 und die gleiche Viskosität wie die Mischung gemäß Beispiel I.

Die Anwesenheit des Mineralöls und eines Fluoreszenzfarbstoffes in derartigen Mischungen ergibt einige 10 äußerst erwünschte Wirkungen einschließlich einer besseren Kämmbarkeit und einem besseren Aussehen des gewaschenen Haares. Das bessere Aussehen wird durch den Halb-Kopf-Test gezeigt, bei dem nur die eine Kopfhälfte mit einem Haarwaschmittel gewaschen wird, das ein Mineralöl und eine Fluoreszenzfarbe enthält, während die andere Kopfhälfte mit einer identischen Waschmittelmischung, jedoch ohne Mineralöl und Fluoreszenzfarbstoff gewaschen wird. Nach sorgfältigem Waschen der beiden Seiten während 15 bis 30 sec wird das Haar 15 gelegt, getrocknet und nach Entfernung der Wickler gleichmäßig nach beiden Seiten gekämmt. Jede Versuchsperson wird dann nach 1 bis 1,5 h unter Sonnenlicht, bei indirektem Sonnenlicht, unter fluoreszierendem Licht und bei ultraviolettem Licht von 10 verschiedenen Personen beurteilt, welcher Kopfseite, wenn überhaupt, der Vorzug gegeben wird. Es wurden jeweils 4 Versuchspersonen mit blondem, rotem, braunem und schwarzem Haar zwölfmal behandelt, wobei Leitungswasser zum Anfeuchten und Spülen verwendet wurde. In der folgenden 20 Tabelle sind die Anzahlen der Stimmen für das erfindungsgemäße Haarwaschmittel, für das Vergleichsprodukt und die unentschiedenen Stimmen wiedergegeben.

Tabelle I

Haarfarbe	Haarwaschmittel gemäß Erfindung	Vergleichsprodukt	Unentschieden
blond	24	10	6
rot	33	4	3
braun	24	11	5
schwarz	16	15	9
insgesamt	97 Stimmen	40 Stimmen	23 Stimmen

Diese subjektiven Beurteilungen stimmen überein mit einem statistischen Beurteilungsverfahren nach Dixon und Massey, "Introduction to Statistical Analysis", Kapitel 17 in Tabelle A-10a, wonach sich die Glaubwürdigkeit dieser Beurteilung insgesamt auf 99% stellt.

- 5 Bei einem weiteren Vergleichsversuch konnten die Versuchspersonen das erfindungsgemäße Produkt mit einem bekannten und von der Versuchsperson bevorzugten handelsüblichen Haarwaschmittel vergleichen und die Eigenschaften der beiden Produkte abschätzen. In der folgenden Aufstellung sind die verschiedenen Eigenschaften angegeben und das Stimmenverhältnis, mit der das erfindungsgemäße Produkt gegenüber den bekannten Produkten bevorzugt wird.

10	Eigenschaften	Verhältnis der Bevorzugung
	vermittelt dem Haar Glanz	2 : 1
	erhöht oder verbessert die Naturfarbe des Haares	2 : 1
	besserer Schaum	3 : 2
	die Haarfarbe bleibt natürlich und hell	3 : 3

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß das mit den erfindungsgemäßen Produkten gewaschene Haar sich sehr viel besser auskämmen läßt und im nassen und trockenen Zustand nicht verfilzt, das Haar ist weniger spröde beim Kämmen und der Kamm gleitet gut durch das Haar.

Haarwaschmittel gemäß der Erfindung können, abgesehen von Öl und Fluoreszenzfarbstoff, auch nur Tenside mit pflegender Wirkung enthalten. Die nur reinigenden Haarwaschmittel ergeben in vielen Fällen nach dem Waschen ein elektrostatisch aufgeladenes Haar, u. zw. insbesondere nach dem Kämmen. Das Haar läßt sich schlecht legen und muß mit Haarfestlegmitteln oder Fixiercreme behandelt oder nachgespült werden, um die Naßkämmeigenschaften des Haares zu verbessern und die statische Aufladung zu verhindern. Bei den haarpflegenden Waschmitteln soll die getrennte Nachbehandlung wegfallen, was bislang jedoch trotz gründlichen Spülens dazu führte, daß sich beim Kämmen ein unerwünschter Schaum auf dem Kamm ablagerte. Mit der Erfindung werden diese Schwierigkeiten behoben, wobei das Naßkämmen und der Glanz des Haares erheblich verbessert wird, u. zw. auf Grund des Vorhandenseins eines Mineralöls und eines Fluoreszenzfarbstoffes.

Derartige Mischungen sind in den folgenden Beispielen 3 bis 5 zur Erläuterung aufgeführt.

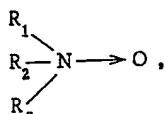
Beispiele 3 bis 5:

25		Mischungen		
		III Gew.-%	IV Gew.-%	V Gew.-%
	Myristyldimethylaminoxyd	12,0	12,0	6,0
	Talgamidopropylidemethylhydroxy-			
	äthylammoniumchlorid	3,0	3,0	0,5
30	N-Laurylmristyl-β-alanin	3,0	3,0	8,0
	Laurin-Myristindiäthanolamid	3,0	4,0	1,6
	lösliches Protein	1,5	1,5	-
	Zitronensäure (wasserfrei)	0,25	0,25	0,25
	Mineralöl, extra hell	0,5	-	2,0
35	Olivenöl	-	1,5	-
	Farbstoff A	0,1	0,1	0,1

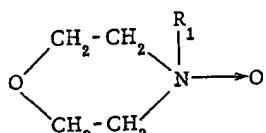
Diese Mischungen werden mit Natronlauge auf einen p_H -Wert von 9 eingestellt und mit entsalztem Wasser mit oder ohne Zusätze, wie Farbstoffe, Parfüms, Stabilisatoren und Schutzstoffen, auf 100 Gew.-% aufgefüllt.

Diese Haarwaschmittel gemäß den Beispielen 3, 4 und 5 enthalten eine Kombination aus einem höheren Alkylaminoxydentsid, einem amphoteren Tensid und einem kationischen Tensid. Die p_H -Werte dieser Haarwaschmittel können auf einen Bereich von 5 bis 9,6 und vorzugsweise etwa 8,9 bis 9,2, eingestellt werden. Diese Haarwaschmittel im bevorzugten p_H -Bereich sind ohne weiteres verträglich mit andern im Zusammenhang mit Haaren verwendeten Stoffen, wie beispielsweise Haarfestigern auf Harzbasis, und sie können auch bei starkgebleichtem, dauer geweltem oder anderweitig behandeltem Haar verwendet werden und auch für Haar, welches durch Sonne oder Seewasser angegriffen ist. Bei p_H -Werten im Bereich von 5 bis 7, was dem natürlichen p_H -Wert der Haut entspricht, können einige der folgenden Verbindungen in dem Haarwaschmittel in mehr oder weniger saurer Form vorliegen, nämlich Verbindungen, die bei niedrigerem p_H von der Salzform in die Säureform übergehen; bei diesen Verbindungen hat der Substituent M dann die Bedeutung von Wasserstoff oder entsprechend angegebenen Kationen.

Geeignete höhere Alkylaminoxyde haben die folgende Formel



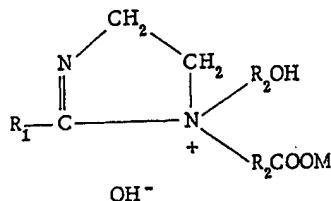
in welcher R_1 einen höheren Alkylrest bedeutet, der im Durchschnitt 12 bis 20 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 13 bis 16 Kohlenstoffatome, enthält, während R_2 und R_3 jeweils einen Alkyl- bzw. Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet oder wobei R_2 und R_3 zusammen mit dem am Stickstoffatom gebundenen Sauerstoff eine heterocyclische Morpholingeruppe, wie beispielsweise



bilden. Typische höhere Alkylreste R_1 sind unter anderem Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Eicosyl- oder andere höhere Alkylreste mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die sich beispielsweise von Talg, hydriertem Talg, Kokosöl u. dgl., ableiten. Aminoxyde, deren höhere Alkylreste durchschnittlich 15 Kohlenstoffatome besitzen, ergeben Mischungen, deren Schaum cremiger ist und kleinere Schaumbblasen bildet. Besonders bevorzugt werden Verbindungen, bei denen der Rest R_2 und R_3 jeweils ein Methylrest sind, obgleich auch andere Reste, wie beispielsweise Äthyl-, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylreste, an Stelle einer oder beiden Methylreste verwendet werden können.

Die wasserlöslichen ampholytischen oder amphoteren Tenside, die bei den erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzt werden können, enthalten einen hydrophoben Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die direkt 30 oder indirekt an mindestens einer kationischen Gruppe, beispielsweise an einem nicht quaternären Stickstoffatom oder an einem quaternären Stickstoffatom, gebunden ist, und mindestens eine anionische, wasserlöslich-machende Gruppe, wie beispielsweise einen Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure- oder Phosphonsäurerest bzw. von deren Salzen abgeleiteten Rest enthält. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigtkettig sein und das kationische Atom kann Teil eines heterocyclischen Ringes sein.

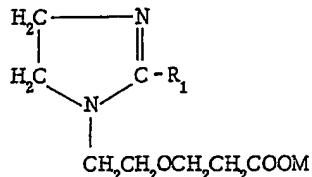
Beispiele von geeigneten ampholytischen Tensiden sind unter anderem Alkyl- β -aminopropionat ($R_1N(H)C_2H_4COOM$), Alkyl- β -iminodipropionat ($R_1N(C_2H_4COOM)_2$) und langkettige Imidazolderivate der folgenden Formel



wobei R_1 ein Alkyrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, R_2 ein Alkylen- oder Hydroxyalkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M ein wasserlösliches Kation, wie beispielsweise ein Alkalimetall, Ammonium oder Alkyloammonium, ist. Die höheren Alkyreste der Aminopropionate und Iminodipropionate können beispiels-

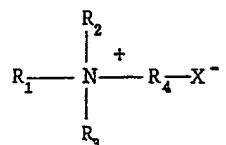
weise von Kokosfettalkoholen, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder deren Gemischen stammen, während die höheren Alkylreste der Imidazolderivate sich von Kokosnussöl oder Talg ableiten. Bevorzugte Tenside sind Natrium-N-lauryl- β -aminopropionat, Dinatrium-N-lauryl- β -iminodipropionat und das Natriumsalz der 2-Laurylcycloimidium-1-hydroxyl-1-hydroxyäthansäure oder -1-äthansäure.

- 5 Andere geeignete amphotere Imidazol-Tenside haben die folgende allgemeine Formel



in der R_1 ein höherer acyclischer Rest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen und M ein wasserlösliches Kation, wie Natrium, Kalium, Ammonium bzw. Mono-, Di- oder Trialkylammonium, bedeuten. Die acyclischen Reste können sich von Kokosnussöl, Fettsäuren (einer Mischung von Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen), Laurinfettsäure und Oleinfettsäure ableiten, wobei Alkylreste mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen bevorzugte acyclische Reste sind. Derartige Tenside kann man durch Dehydrieren der Reaktionsprodukte von höheren Fettsäuren und einem Hydroxyalkylalkylenpolyamin erhalten, beispielsweise von β -Hydroxyäthyläthylendiamin gemäß USAPatentschrift Nr. 2, 267, 965, worauf anschließend das erhaltene Imidazolin mit Acrylsäure gemäß franz. Patentschrift Nr. 1.412.921 umgesetzt und anschließend neutralisiert wird.

- 15 Andere geeignete amphotere Tenside sind Sultaine und Betaine der folgenden allgemeinen Formel

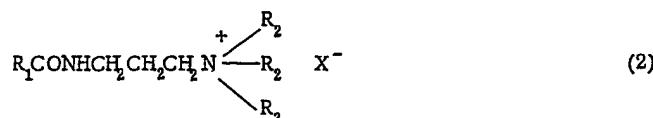
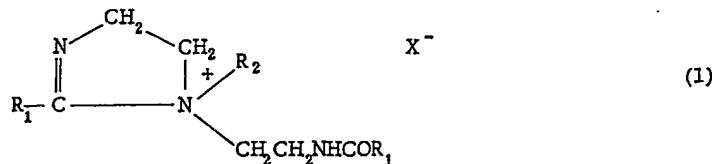


in welcher R_1 ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, R_2 und R_3 niedere Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind und R_4 einen Alkylen- oder Hydroxyalkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, während X eine $-\text{SO}_3^-$ (Sultain) oder $-\text{COO}^-$ (Betain)-Gruppierung darstellt.

- 20 Geeignete Verbindungen sind 1-(Myristyldimethylamino)-acetat und 1-(Myristyldimethylamino)-2-hydroxypropan-3-sulfonat.

Mit Ausnahme der intern neutralisierten Betaine und Sultaine werden die amphoteren Tenside gewöhnlich als Natrium-, Kalium- oder Alkylolammoniumsalz oder als anderes Salz verwendet. Vorzugsweise werden amphotere Tenside verwendet, die sich in Wasser bei einem pH -Wert von 8,8 bis 9,6 auflösen und leicht schäumen, wobei höhere Alkylbetaaminopropionate und höhere Alkylbetaiminodipropionate bevorzugt werden.

Die verwendbaren kationischen Tenside sind quaternäre Ammoniumverbindungen mit mindestens einem langketigen hydrophoben Rest, wie beispielsweise einem Alkylrest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen. Die höheren Alkylreste können direkt an dem quaternären Stickstoffatom oder indirekt an diesem über eine Imidazolgruppe oder eine Amidopropylgruppe gebunden sein. Geeignete quaternäre Ammoniumsalze mit höheren Alkylresten sind





und



10 Die quaternäre Ammoniumverbindung ist vorzugsweise in wässriger Lösung oder in wässriger Dispersion mit submikroskopischer Teilchengröße bei einem p_H -Wert von 9 bei Zimmertemperatur und vorzugsweise mindestens einen Monat bei einem p_H -Wert von 9 bis 50°C stabil. Die bevorzugten quaternären Ammoniumverbindungen besitzen keine Esterbindungen, die unter diesen Bedingungen instabil sind. Vorzugsweise sind auch die andern Tenside so ausgewählt, daß sie diesen Stabilitätsanforderungen entsprechen. Die wasserlösliche quaternäre Ammoniumverbindung wird gewöhnlich als Chlorid oder als Methosulfat mit einem $-\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ -Ion verwendet.

wendet.
Die besten Ergebnisse erhält man mit Mischungen, deren Bestandteile in den folgenden Bereichen in Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorliegen: bei wasserlöslichen quaternären Ammonium-Tensiden von 0,1 bis 10, und vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-%; bei wasserlöslichen amphoteren Tensiden von 2 bis 20, 20 und vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%, berechnet als Säure des amphoteren Produktes; bei dem wasserlöslichen Aminoxyd in einer Menge von 1 bis 18, und vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%. Im allgemeinen liegt die Gesamtmenge an Tensid in der Mischung in einem Bereich von 12 bis 30, und vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%. Selbstverständlich kann die Mischung auch in konzentrierterer Form hergestellt und anschließend mit Wasser verdünnt werden.

werden.
 25 Der p_H -Wert des Haarwaschmittels wird auf den oben erwähnten Wert durch eine alkalische Verbindung eingestellt, wie beispielsweise mit einem wasserlöslichen, im wesentlichen nicht flüchtigen Amin, wie Alkanolamin, vorzugsweise Triäthanolamin, ferner mit anorganischen Basen, wie Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd. Im allgemeinen soll der p_H -Wert der Mischung im wesentlichen konstant bleiben, u. zw. auch bei starker Verdünnung mit Wasser. Beispielsweise wurde bei einer erfundungsgemäßen Mischung der p_H -Wert bei einer 30 20 gew.-%igen Konzentration mit 9,05, bei einer 10 gew.-%igen Konzentration mit 9,01, bei einer 5 gew.-%igen Konzentration mit 9,00 und mit 8,98 bzw. 8,97 bei einer 2 gew.-%igen bzw. 1 gew.-%igen Konzentration gemessen.

Aus den obigen Bestandteilen lassen sich Mischungen innerhalb eines weiten Viskositätsbereiches herstellen. Es ist oft erwünscht, Zusätze zur Einstellung der Viskosität zuzugeben, wobei man zur Erhöhung der Viskosität langkettige Fettamide, wie beispielsweise Monoäthanolamid, Diäthanolamid oder Dimethylamid, einer Fettsäure mit etwa 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Laurinsäure- oder Myristinsäuremonoäthanolamid oder -diäthanolamid, verwendet. Zur Verringerung der Viskosität und zur Vermeidung der Trübung der Mischung können wasserlösliche Lösungsmittel, wie einwertige Alkohole mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise Propylenglykol oder äthoxyliertes Polypropylenglykol oder niedere Alkyläther derartiger Glykole, verwendet werden. Die Mengen dieser Lösungsmittelzusätze liegen im allgemeinen unter 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, und betragen beispielsweise 0,5 bis 4 Gew.-%.

Die Mischungen können ferner wasserlösliche Proteinhydrolyseprodukte enthalten, um beispielsweise die Beibehaltung der Locken des gewaschenen Haares zu verbessern, wobei die andern oben erwähnten günstigen Wirkungen im wesentlichen beibehalten oder sogar verbessert werden. Diese Proteine sind niedrigmolekulare Polypeptide, die durch Hydrolyse von eiweißhaltigen Produkten, wie Menschenhaar oder Haar tierischer Herkunft, Horn, Fell, Hufen, Gelatine, Kollagen u. dgl., erhalten worden sind. Während der Hydrolyse dieser Proteine werden diese allmählich in ihre Bestandteile, nämlich Polypeptide und Aminosäuren durch längeres Erhitzen mit Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, oder Alkalien, wie beispielsweise Natriumhydroxyd, oder durch Behandlung mit Enzymen, wie Peptidasen, aufgebrochen. Bei der Hydrolyse bilden sich die hochmolekularen Polypeptide zuerst und bei fortschreitender Hydrolyse werden diese nach und nach zu einfacheren Poly-

peptiden oder Tripeptiden, Dipeptiden und schließlich zu Aminosäuren abgebaut. Die von Proteinen sich ableitenden Polypeptide sind komplexe Mischungen, deren durchschnittliches Molekulargewicht von 120 bei Aminosäuren bis etwa 20 000 schwankt. Die gut einsatzfähigen hydrolysierten Polypeptide kennzeichnen sich durch ihre Wasserlöslichkeit. Mischungen mit einem Gehalt an löslichem Protein enthalten vorzugsweise hydrolysiertes Kollagen mit einem derart niedrigen Molekulargewicht, daß diese Produkte vollständig in Wasser löslich sind, nicht gelieren und sich nicht zersetzen und ein durchschnittliches Molekulargewicht unter 15 000, und vorzugsweise im Bereich von 500 bis 10 000, besitzen. Das hydrolysierte Protein wird gewöhnlich in Mengen von 0,5 bis 3 und insbesondere in Mengen von 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt.

Die kosmetischen Eigenschaften der haarpflegenden Haarwaschmittel können noch durch Zugabe von weißen Farbstoffen und Schutzstoffen, wie Formaldehyd oder Natriumbenzoat, Parfüms und Aromastoffen, abgewandelt werden.

Die günstigen Wirkungen der Kombination von Mineralöl und optischem Aufheller in haarpflegenden Haarwaschmitteln sind vergleichbar mit den oben angegebenen Werten für reinigende Haarwaschmittel.

Bei beiden Sorten von Haarwaschmitteln muß der Anteil an nicht flüchtigem Öl, unabhängig davon, ob es sich um mineralisches, pflanzliches, tierisches oder synthetisches Öl handelt, ausreichend sein, um den gewünschten Effekt zu erzielen, u. zw. mindestens 0,5 Gew.-%, wobei jedoch nicht so viel Öl vorhanden sein darf, daß beim Stehen eine Phasentrennung erfolgt. Das Öl bildet also mit den andern Komponenten des wässrigen Systems eine Lösung bzw. stabile Emulsion oder stabile Suspension, die submikroskopische Teilchen enthält und die bei Betrachtung mit dem bloßen Auge als einphasiges System erscheint. Der obere Grenzwert des Ölgehaltes hängt von der Art des Öls und den Bestandteilen und den Mengen der Verbindungen im wässrigen System ab. Die obere Grenze liegt unter 5 Gew.-% und meist unter 3 Gew.-%, wobei ein Maximalwert etwa bei 2 Gew.-% liegt.

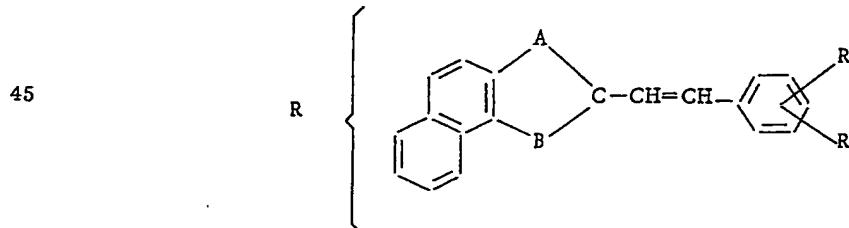
Die Erfindung erfaßt nicht die einzelnen Bestandteile eines Haarwaschmittels, die nach dem Wissen des Fachmanns ausgewählt werden können, sondern vielmehr die Kombination, bestehend im wesentlichen aus

25 1. einem an sich bekannten wässrigen Reinigungsmittelgemisch, welches zum Reinigen von Haar geeignet ist, d. h. zur Entfernung von oberflächlichem Fett, Schmutz und Hautteilen oder Schuppen aus dem Haar und vom Haarboden, ohne während des Waschens nachteilige Wirkungen auszuüben, und in genaueren Mengenanteilen bestimmte weitere Bestandteile, nämlich
30 2. 0,5 bis unter 5 Gew.-% eines nicht flüchtigen Öls mineralischen, pflanzlichen, synthetischen und/oder tierischen Ursprungs und
3. 0,01 bis 1 Gew.-% eines Fluoreszenzfarbstoffes, so daß ein verbesserter Glanz und Kämmeigenschaften erzielt werden.

PATENTANSPRÜCHE:

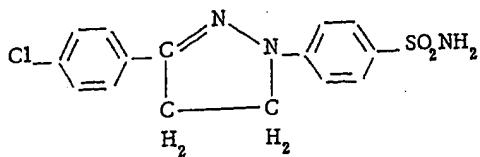
1. Einphasiges, flüssiges Haarwaschmittel zur Verbesserung der Kämmeigenschaften und des Glanzes von Haar mit einem p_H -Wert von 5 bis 9,6, einem Gehalt an einem wässrigen Tensidgemisch, das zur Reinigung 35 von Haar und Kopfhaut während des Haarwaschens geeignet ist und entweder ein anionisches Sulfat- oder Sulfonat-Tensid mit einem aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls neben weiteren anionischen und/oder nicht ionischen Tensiden, oder eine Mischung aus einem wasserlöslichen höheren Alkylamin-oxyd-Tensid, einem wasserlöslichen amphoteren Tensid und einem wasserlöslichen, kationischen, quaternären Ammonium-Tensid, zusammen mit Fettsäften, Farbstoffen und weiteren Zusätzen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Haarwaschmittel als Fettstoff 0,5 bis unter 5,0 Gew.-% eines nicht flüchtigen mineralischen, pflanzlichen, tierischen und/oder synthetischen Öls und ferner 0,01 bis 1,0 Gew.-% eines auf das 40 Haar aufziehenden fluoreszierenden Farbstoffes auf Basis eines Pyrazolin- und/oder Oxazolderivats enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als fluoreszierender Farbstoff ein 2-Styrylnaphth-(1,2-d)-oxazol der Formel



in welcher A und B verschieden sind und Sauerstoff und Stickstoff bedeuten, während R ein Wasserstoffatom, einen Alkyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Chlor und Fluor darstellt, enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fluoreszenzfarbstoff eine Verbindung der folgenden Formel enthält



4. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 25 Gew.-% eines anionischen Sulfonat- oder Sulfat-Tensids und vorzugsweise bis zu etwa 10 Gew.-% eines Fettsäurealkyloamids enthält.
5. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischung von 1 bis 18 Gew.-% eines wasserlöslichen höheren Alkylaminoxyd-Tensids mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, 2 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen amphoteren Tensids mit einem 10 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden, direkt oder indirekt an ein nicht quaternäres oder quaternäres Stickstoffatom gebundenen hydrophoben Rest und mindestens einem hydrophilen Rest in Form einer Carbonsäure, Sulfonsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder deren Salzen, und 0,5 bis 10 Gew.-% eines wasserlöslichen, kationischen, quaternären Ammonium-Tensids mit einem direkt oder indirekt am quaternären Stickstoffatom gebundenen, langketigen, amphoteren Rest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält, und daß das Öl ein besonders leichtes Mineralöl mit einer Saybolt-Viskosität von 50 bis 80 cP bei 38°C und einer Dichte von 0,831 bis 0,971 g/cm³ oder Olivenöl ist, das in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% vorliegt, und daß der Fluoreszenzfarbstoff in Mengen von 0,1 bis 0,2 Gew.-% vorhanden ist.
- 15 6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,5 bis 3 Gew.-% eines wasserlöslichen nichtglierenden Proteins mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.